

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析	钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)
基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素	高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)
餐饮源有机颗粒物排放特征	李源遽, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)
华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM _{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析	陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程钺, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)
艾比湖地区气溶胶光学特性分析	张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)
天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势	徐虹, 唐迦, 肖致美, 高璟赞, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)
郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析	李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)
长江三角洲 2010 ~ 2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单	朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)
北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性	许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)
广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子	高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)
泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析	李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)
有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价	冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)
西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析	樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)
超低排放高湿度气总颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试	胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)
厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征	王坚, 黄压, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)
基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立	潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)
基于无人机多光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演	黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨垠晖, 杜晓晨 (3591)
不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例	刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)
城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为	赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱奔, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)
上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析	许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)
过氧化钙 (CaO ₂) 联合生物炭对河道底泥的修复	李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)
基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}$ -NO ₃ ⁻ , $\delta^{18}\text{O}$ -NO ₃ ⁻) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪	徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)
三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷	严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)
高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算	高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)
Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附	赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)
微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为	薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)
多孔填料特性对生物膜形成影响	江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)
硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS	李韧, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)
单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮	方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)
间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷	张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)
基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性	张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)
基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策	刘晓蕾, 李安婕 (3725)
零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响	刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)
基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能	戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝辉, 张瑞良, 何欣昱 (3740)
亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移	袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)
四环素胁迫对 <i>Shigella flexneri</i> 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程	高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)
羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择	乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)
高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响	侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)
微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用	宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)
三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率	罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)
臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响	方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)
改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响	邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)
有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N ₂ O 排放的影响	周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)
原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素	葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)
羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力	黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)
滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响	蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)
棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响	刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)
不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响	魏宾斌, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)
螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响	覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)
种植业面源污染防控技术发展历程分析及趋势预测	俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)
《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)	

微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为

薛向东^{1,2}, 王星源¹, 梅雨晨¹, 庄海峰², 宋亚丽^{1,2}, 方程冉^{1,2}

(1. 浙江科技学院土木与建筑工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 杭州 310023)

摘要: 微塑料作为载体可与水中重金属、抗生素结合进而形成复合污染, 这改变了污染物原有的环境行为与危害性. 微塑料与重金属及抗生素间的作用途径与机制是评价其环境风险及毒理学机制的前提. 目前有关微塑料与重金属及抗生素间的相互作用机制尚不清晰. 以高密度聚乙烯(HDPE)和通用级聚苯乙烯(GPPS)颗粒作为代表, 研究了微塑料在单一体系和复合体系中对 Cu^{2+} 和四环素的吸附行为, 并就相关机制进行了探讨. 结果表明, 单一体系中, GPPS 和 HDPE 分别对 TC 和 Cu^{2+} 表现出更大的平衡吸附量; 复合体系中, GPPS 对 Cu^{2+} 和 TC 的平衡吸附量均大于 HDPE, 且 2 种微塑料的吸附能力均较单一体系有所提高. 准二级动力学模型对微塑料吸附过程的描述更为合理, 吸附过程可划分为表面吸附和孔内扩散 2 个阶段. Langmuir 等温吸附模型较 Freundlich 等温吸附模型更符合实验情形. 单一体系中, GPPS 和 HDPE 对 Cu^{2+} 和 TC 的饱和吸附量分别为 0.178、0.257、0.334 和 0.194 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而在复合体系中, 相应的饱和吸附量则分别增大至 0.529、0.411、0.471 和 0.341 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 表面形态特征及化学官能团的不同是导致 GPPS 和 HDPE 吸附行为差异的主要原因. 体系 pH 影响微塑料和吸附对象的存在形态及表面电性, 继而影响平衡吸附量. 环境温度在 15 ~ 35℃ 范围时, 提高温度不利于微塑料的吸附. Cu^{2+} 和 TC 在共存条件下可产生协同效应, 络合物的形成及相互间的桥接作用使得二者更易于被微塑料吸附.

关键词: 微塑料; 吸附; 铜离子; 四环素; 模型

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)08-3675-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202002196

Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution

XUE Xiang-dong^{1,2}, WANG Xing-yuan¹, MEI Yu-chen¹, ZHUANG Hai-feng², SONG Ya-li^{1,2}, FANG Cheng-ran^{1,2}

(1. School of Civil Engineering and Architectural, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The interaction between microplastics, heavy metals, and antibiotics can lead to combined pollution, which could result in greater environmental damage. The pathway and mechanism of the interaction between microplastics, heavy metals, and antibiotics are the preconditions for evaluating the associated environmental risk; however, these are not well understood. As probe sorbates, the sorption behaviors of copper ions (Cu^{2+}) and tetracycline (TC) on two microplastics [high density polyethylene (HDPE) and general-purpose polystyrene (GPPS)] in aqueous solution were investigated and the welding theory with relevant experimental results were discussed. The adsorption capacity of HDPE was greater than that of GPPS in a single Cu solution, whereas the reverse situation occurred in a single TC solution. Moreover, the adsorption capacity of the microplastics in a Cu^{2+} -TC binary solution was larger than that in the single solutions. The pseudo-second-order kinetic models to describe the adsorption process were reasonable and the entire process could be divided into two phases: surface adsorption and internal diffusion. The Langmuir model provided a better fit of the data than did the Freundlich model. In the single solutions, the saturated adsorption amounts of Cu^{2+} and TC were 0.178 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.257 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for GPPS, and 0.334 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.194 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for HDPE. In the binary solution, the corresponding numerical values were 0.529 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.411 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for GPPS and 0.471 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.341 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for HDPE. The variations in the surface morphological characteristics and chemical functional groups were the main reasons for the difference in the adsorption behavior of microplastics. The variation of the pH of the adsorption system could change the existing forms and surface electrical properties of microplastics and adsorbed objects, and subsequently affected the equilibrium adsorption capacity. When the ambient temperature was in the range of 15 to 35℃, increasing the temperature was unfavorable for the adsorption process. Cu^{2+} and TC could produce a synergistic effect under the conditions of coexistence. The formation of complexes and bridging make Cu^{2+} and TC more easily adsorbed by microplastics.

Key words: microplastics; sorption; copper ions; tetracycline(TC); model

塑料是单体有机分子通过加聚或缩聚反应聚合而成的高分子化合物. 作为重要的生产性原料, 塑料广泛应用于工农业生产和社会生活领域. 伴随科技水平的提升, 塑料产品的应用领域不断拓展, 使用量逐年增加, 环境中的废弃塑料量也因此不断增加, 相

收稿日期: 2020-02-27; 修订日期: 2020-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51878617); 浙江省嘉善县科技计划项目(2019D02); 浙江科技学院研究生教研项目(2019yjskj02)

作者简介: 薛向东(1971~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染控制与修复, E-mail: 103130@zust.edu.cn

应的环境污染问题变得越来越严重^[1-3]. 微塑料是指 5 mm 及以下量级的塑料颗粒, 主要来自于塑料产品的磨损与环境中的老化^[4,5]. 由于粒径较小、比表面积较大以及稳定的化学结构, 微塑料可在环境中作为污染物载体长期存在. 已经证明, 微塑料可与数量众多的有机、无机污染物结合并在环境中扩散, 进而通过食物链影响人类健康^[6-8].

重金属和抗生素是两类危害性较大的污染物, 可在水体和土壤环境中稳定存在. 由于易与环境介质结合并进入动、植物体蓄积, 可诱发基因突变和抗性基因扩散等生物性危害. 现已在水体及土壤中检测出多种微塑料-抗生素和微塑料-重金属污染样品^[9-12], 证明了微塑料作为载体可与重金属或抗生素结合进而形成复合污染, 这改变了污染物原有的环境行为与危害性.

微塑料与重金属及抗生素间的作用途径与机制是评价其环境风险及毒理学机制的前提. 当前微塑料环境行为的研究尚处于前期阶段, 有关微塑料与重金属及抗生素间的相互作用机制尚不清晰. 为此, 以高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE) 和通用级聚苯乙烯 (general purpose polystyrene, GPPS) 颗粒作为微塑料代表, 以铜离子 (Cu^{2+}) 和四环素 (tetracycline, TC) 作为探针污染物, 研究微塑料在水环境中对单一污染及复合污染的吸附行为, 借助吸附模型进行数值模拟, 分析微塑料的吸附特征, 结合扫描电镜和红外光谱分析等手段进行机制探讨.

1 材料与方法

1.1 实验材料

定量称取四环素标准品 ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$, 纯度 > 97%, 中检所), 加入色谱级甲醇溶解后用超纯水稀释, 配置成 $360\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 贮备液, 4°C 条件下避光保存. 定量称取分析纯硫酸铜样品, 用超纯水溶解并稀释至 $720\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 Cu^{2+} 计) 贮备液, 4°C 条件下避光保存. 商品级 GPPS 和 HDPE 粉粒经纯水浸泡、清洗后于室温干燥, 经筛分后取 100 ~ 200 目 (75 ~ 150 μm) 颗粒备用. GPPS 比表面积 $A_{\text{surf}} = 0.513\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 等电点 $\text{pH}_{\text{PZC}} = 4.7$; HDPE 比表面积 $A_{\text{surf}} = 0.746\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5.1$.

1.2 分析检测

微塑料表面形态分析采用台式扫描电子显微镜 (Phenom ProX 型, Phenom 公司, 荷兰); 微塑料官能团分析采用傅里叶变换红外光谱仪 (IRPrestige-21 型, 岛津公司, 日本); 微塑料比表面积测定采用比表面积测定仪 (Autosorb-IQC 型, Quantachrome 公司, 美国); 溶液中 Cu^{2+} 浓度测定采用原子吸收光

谱仪 (ICE3500 型, ThermoScientific 公司, 美国), 火焰法检测波长 324.7 nm; 溶液中 TC 浓度测定采用高压液相色谱法 (e2695 型, Waters 公司, 美国), 检测波长 355 nm, 复合体系水样先调 pH 至 2 以解离 Cu^{2+} , 之后再检测 TC; 等电点测定采用偏移法^[13].

1.3 实验方法

(1) 吸附动力学 在若干 40 mL 带盖棕色玻璃瓶中分别加入 25 mL $22.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TC 或 Cu^{2+} 溶液 (单一体系) 或 1:1 的 Cu^{2+} -TC 混合液 (复合体系, 混合后各组分浓度分别为 $22.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 再加入 0.5 g 微塑料颗粒, 平行样设定 3 组, 于 25°C 、 $100\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下密闭、避光振荡反应, 按时间间隔取 3 组平行水样分别经 0.45 μm 滤膜过滤后测试.

(2) 等温吸附 在若干 40 mL 带盖棕色玻璃瓶中分别加入 25 mL 不同浓度的 TC 或 Cu^{2+} 溶液或 1:1 的 Cu^{2+} -TC 混合液, 再加入 0.5 g 微塑料颗粒, 平行样设定 3 组, 于 25°C 、 $100\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下密闭、避光振荡反应至平衡后, 分别取 3 组平行水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测试.

(3) pH 及温度影响 pH 调节采用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 溶液, 温度变化设定 15、25 和 35°C 这 3 个梯度, 其余同动力学实验.

1.4 数据分析与吸附模型

数据统计与分析采用 Excel 2016, 数据模拟采用 Origin 8.5, 动力学拟合方程采用准一级 [式 (1)]、准二级 [式 (2)]、Elovich [式 (3)] 及 Weber-Morris [式 (4)] 模型, 等温吸附拟合方程采用 Langmuir [式 (5)] 和 Freundlich [式 (6)] 模型, 依次如下.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln[1 + (\alpha \cdot \beta \cdot t)] \quad (3)$$

$$q_t = bt^{1/2} + C \quad (4)$$

$$q_e = q_m \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_f \cdot c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中, t 表示吸附时间 (h); q_t 表示 t 时刻微塑料吸附量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); q_e 表示吸附平衡时微塑料吸附量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m 表示微塑料饱和吸附量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 表示溶液中吸附质浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); K_1 表示准一级动力学常数 (h^{-1}); K_2 表示准二级动力学常数 [$\text{g}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$]; α 表示初始吸附速率常数 [$\mu\text{mol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]; β 表示与覆盖度和吸附能相关的吸附常数 ($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$); b 表示内扩

散速率常数($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$); C 表示扩散边界层相关常数($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 表示 Langmuir 吸附常数($\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$); K_f 表示 Freundlich 经验常数($\mu\text{mol}^{1-\frac{1}{n}}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{\frac{1}{n}}$); n 表示与吸附体系相关常数。

2 结果与讨论

2.1 微塑料表观形态与红外光谱特征

图 1 为 GPPS 和 HDPE 的扫描电镜图。可以看出, GPPS 颗粒表观密实度高、凸起数量少, 而 HDPE 表观裂缝多、凸起数量多。颗粒表面形态多与比表面积相关联, 凹凸多、孔隙多的表面形态往往意味着大的比表面积和多的吸附活性点位。

实测 HDPE 比表面积是 $0.746\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, GPPS 比表面积是 $0.513\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这与二者形态总体是一致的。

图 2 为 GPPS 和 HDPE 的红外光谱。可知, HDPE 的主要特征吸收峰为 2917 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 处的 C—H 键伸展, 1481 cm^{-1} 和 1461 cm^{-1} 处的 C—H₂ 变角振动, 716 cm^{-1} 和 721 cm^{-1} 处的 C—H₂ 面内摇摆。在相同位置处, GPPS 存在与 HDPE 类似的低强度特征吸收峰, 此外在 $750\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 及 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 范围存在更多吸收峰, 包括 3020 、 3055 和 3063 cm^{-1} 处的苯环 C—H 键伸展, 1598 、 1539 和 1488 cm^{-1} 处的苯环骨架振动。

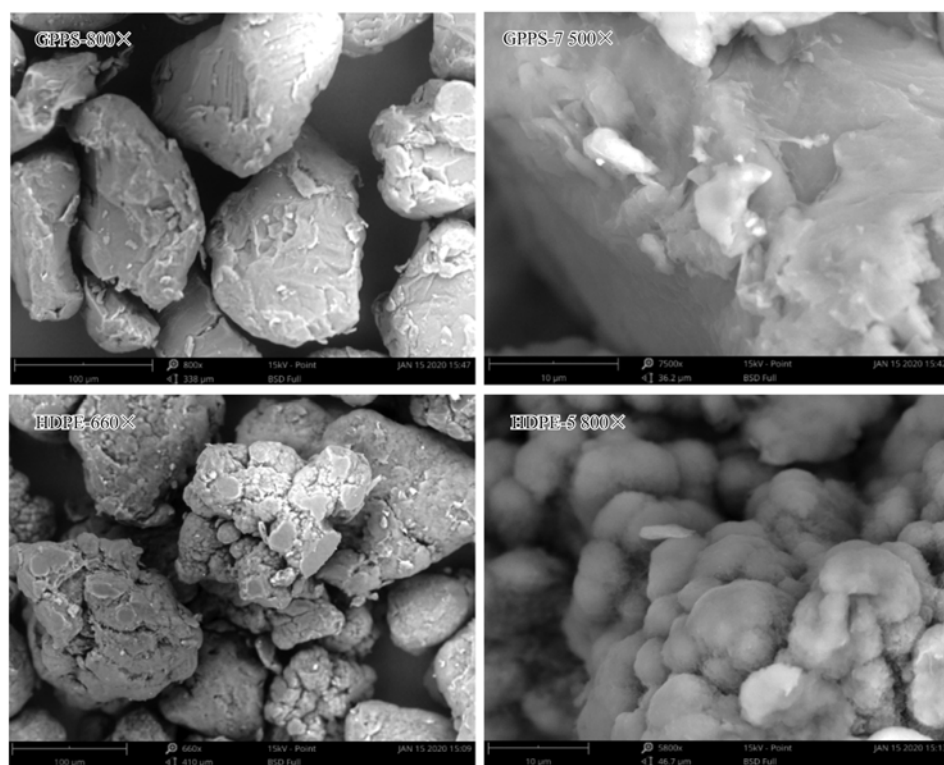


图 1 微塑料扫描电镜

Fig. 1 SEM image of GPPS and HDPE microplastics

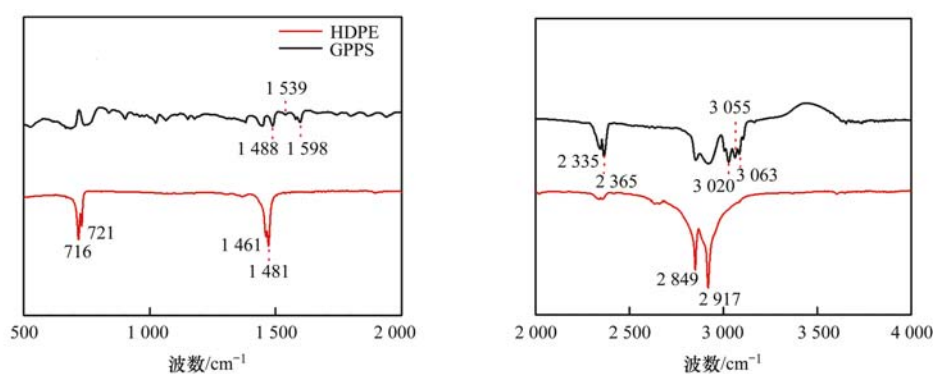


图 2 微塑料红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of GPPS and HDPE microplastics

2.2 吸附动力学

微塑料吸附动力学实验结果见图 3 和图 4。单一

体系中, 2 种微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 均表现出一定的吸附能力, 吸附特征为前 24 h 进行较快, 之后逐渐趋

缓,至 72 h 接近于平衡.反应终止时,HDPE 对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附量分别为 $0.186\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.167\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; GPPS 的相应吸附量则为 $0.156\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.291\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.可知,HDPE 对 Cu^{2+} 的吸附量略大于 GPPS,但其对 TC 的吸附量则小于后者,这说明微塑料对水中污染物的吸附具有优先选择性.

复合体系中,2 种微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附动力学特征与单一体系中相似,即吸附前期速度较快,之后逐渐趋缓至相对平衡.至反应终止时,GPPS

对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附量分别为 $0.285\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.309\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,HDPE 的吸附量则分别为 $0.207\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.233\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.显然,2 种微塑料在复合体系中的吸附量较单一体系中有增加.对于 GPPS 而言,其在复合体系中对 Cu^{2+} 的吸附量大于 HDPE 的相应吸附量,这与单一体系中的吸附情形有所不同.实验结果反映出 Cu^{2+} 和 TC 在 1:1 共存条件下对微塑料的吸附行为产生了交互影响,即相互间存在协同而非竞争性关系.

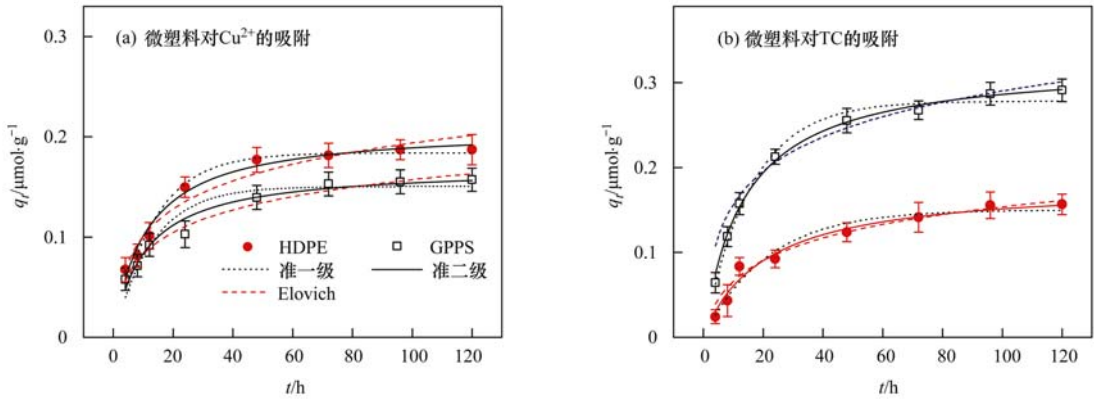


图 3 单一体系中微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附

Fig. 3 Adsorption of Cu^{2+} and TC on the microplastics in the single solution

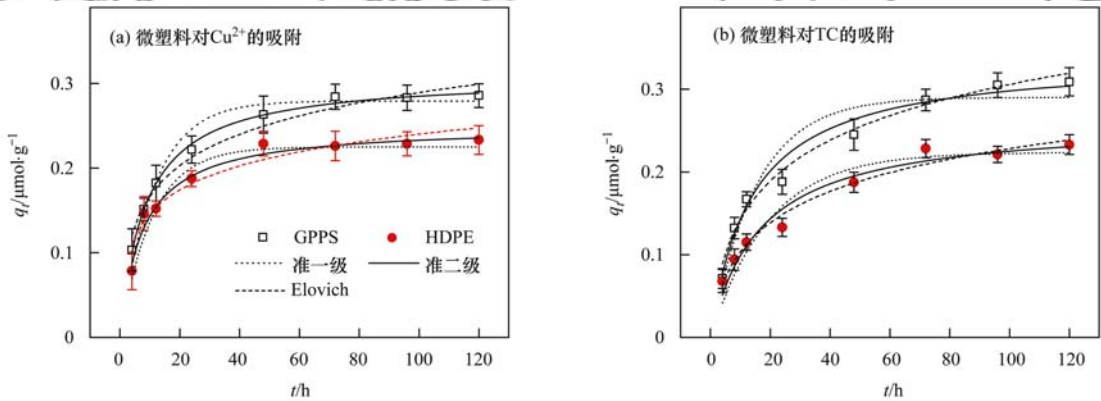


图 4 复合体系中微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附

Fig. 4 Adsorption of Cu^{2+} and TC on the microplastics in the binary solution

微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附动力学模型拟合结果见表 1.总体看,准二级动力学模型拟合度较高,不同吸附体系的相关性指标 R^2 均大于 0.950;准一

级和 Elovich 动力学模型虽能用以描述微塑料的吸附行为,但拟合数据与实测数据之间存在较大差异,故采用准二级动力学模型更为合理.

表 1 微塑料吸附动力学模型拟合

			Table 1 Fitted kinetic models for the adsorption process								
吸附体系	吸附质	吸附剂	准一级模型			准二级模型			Elovich 模型		
			K_1 /h ⁻¹	q_e / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_2 / $\text{g}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$	q_e / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	α / $\mu\text{mol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	β / $\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$	R^2
单一体系	Cu^{2+}	GPPS	0.077	0.153	0.907	0.567	0.169	0.965	0.037	29.951	0.979
		HDPE	0.075	0.184	0.968	0.444	0.209	0.978	0.042	23.879	0.948
	TC	GPPS	0.064	0.278	0.987	0.229	0.324	0.995	0.075	16.701	0.887
		HDPE	0.047	0.147	0.951	0.272	0.182	0.968	0.016	23.950	0.987
复合体系	Cu^{2+}	GPPS	0.089	0.279	0.957	0.384	0.309	0.994	0.112	18.440	0.967
		HDPE	0.115	0.194	0.938	0.840	0.213	0.968	0.282	32.825	0.865
	TC	GPPS	0.065	0.290	0.940	0.216	0.338	0.975	0.042	31.218	0.977
		HDPE	0.051	0.225	0.912	0.262	0.262	0.953	0.028	17.116	0.970

从准二级动力学模型的理论假定出发,微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附行为非单一因素决定,而是多因素共同作用的结果,包括范德华引力、疏水分配、静电作用和化学键等均可能对吸附速率产生影响^[14~16],与之伴随的是吸附质多经历液相扩散、表面吸附及微孔内扩散等几个阶段。

根据 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对微塑料吸附过程进行分析,结果见图 5。微塑料的吸附过程可划分为前后两个线性阶段, Cu^{2+} 和 TC 的对应该拟合线均未通过原点,说明孔内扩散不是吸附

过程的唯一控制步骤,表面吸附对吸附速率的影响不可忽略。后一阶段的拟合线斜率小于前一阶段,说明孔内扩散的吸附速率常数小于表面扩散,即前一阶段进行得更快。单一体系中, GPPS 和 HDPE 在第一阶段对 TC 吸附的拟合线斜率明显大于对 Cu^{2+} 的相应值,而在复合体系中,相应的拟合线斜率则更为接近;第二阶段的拟合线斜率在单一和复合体系下的差异不大,这反映出 Cu^{2+} 和 TC 的共存主要对表面吸附过程产生了影响。

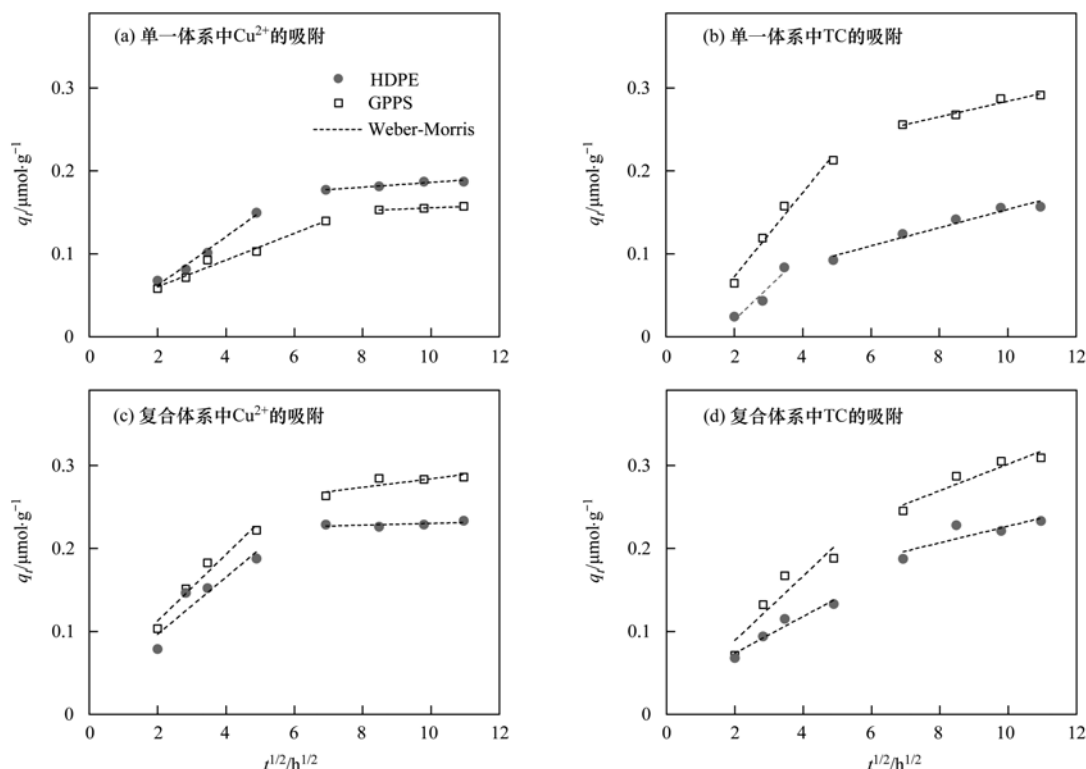


图 5 Weber-Morris 内扩散吸附模型拟合

Fig. 5 Data fitting plots for the Weber-Morris internal diffusion model

2.3 等温吸附平衡

微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的等温吸附平衡见图 6。随平衡浓度增加, 2 种微塑料的平衡吸附量均不断增大, 相应曲线斜率由前至后逐渐趋缓, 吸附趋于饱和。

一般而言, 吸附反应是吸附质从液相主体不断向固相吸附剂迁移的过程, 两相间浓度梯度则是迁移的主要推动力, 当固相吸附点占位饱和, 吸附达到动态平衡。吸附点位数量不仅取决于吸附剂化学结构与物理特征, 同时也与吸附质性质有关, 即点位数量是个相对概念。初始条件相同时, 在单一 Cu^{2+} 体系中, HDPE 的吸附平衡曲线位于 GPPS 上方, 而在单一 TC 体系中, 情形则与之相反。这说明 HDPE 相对于 Cu^{2+} 具有更多的吸附点位, 而 GPPS 则对 TC 具有更多的吸附点位。复合体系中, 2 种微塑料的

平衡吸附量均较单一体系有所提高。此外, GPPS 对 Cu^{2+} 和 TC 的吸附平衡曲线始终位于 HDPE 对应曲线之上。这说明 Cu^{2+} 和 TC 的共存产生了协同吸附效应, 吸附点位的数量因此相对“增加”。

微塑料等温吸附模型的拟合结果见表 2。通过分析相关性指标 R^2 和拟合数据的吻合度, 可知 Langmuir 模型较 Freundlich 模型更符合实验情形, 单一体系中, GPPS 和 HDPE 对 Cu^{2+} 和 TC 的饱和吸附量 q_m 分别为 0.178、0.257、0.334 和 0.194 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而在复合体系中, 相应的饱和吸附量 q_m 则分别增大至 0.529、0.411、0.471 和 0.341 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。尽管 Freundlich 模型较 Langmuir 模型偏离度略大, 但其 R^2 最小值仍接近于 0.9, 故可用于定性判断。该模型中的参数 n 值在 1.741 ~ 2.837 之间, 反映出吸附过程不易进行, 这与微塑料的基本特

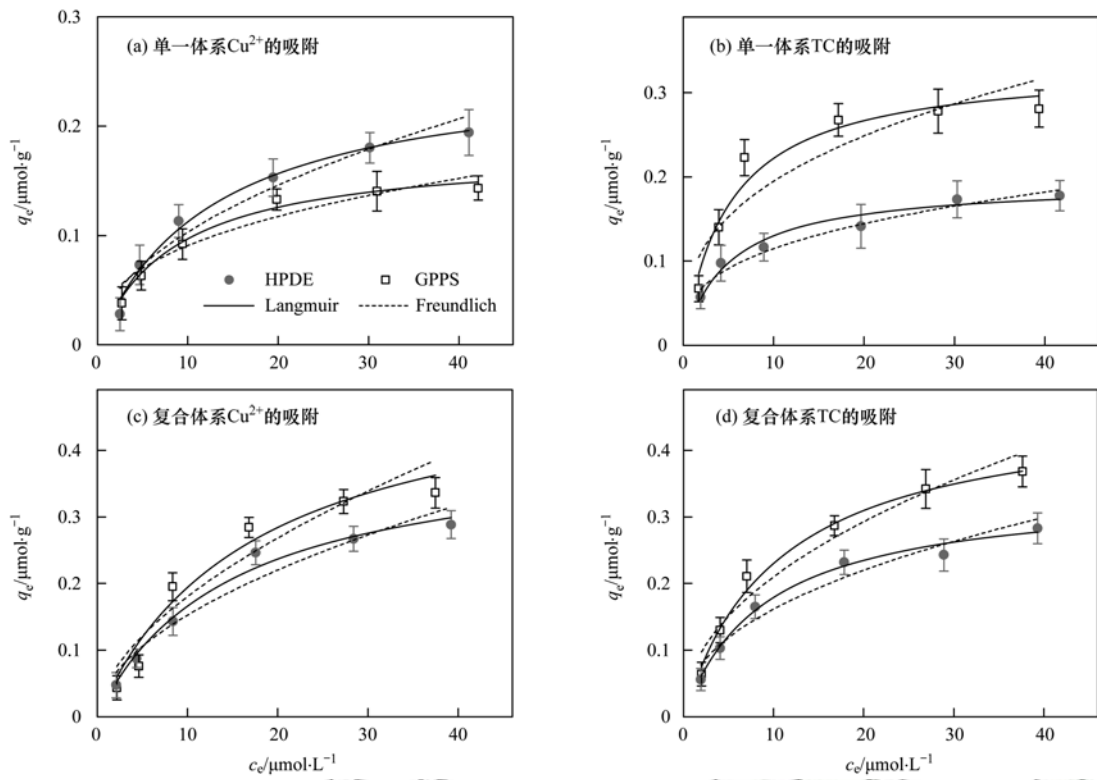


图 6 微塑料对 Cu^{2+} 和 TC 的等温吸附平衡
Fig. 6 Adsorption isotherms of Cu^{2+} and TC on microplastics

表 2 微塑料等温吸附模型拟合
Table 2 Fitted isotherm models for adsorption

吸附体系	吸附质	吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
			K_L $/\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$	q_m $/\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_f $/\mu\text{mol}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$	n	R^2
单一体系	Cu^{2+}	GPPS	0.118	0.178	0.976	0.038	2.677	0.876
		HDPE	0.077	0.257	0.981	0.033	1.995	0.931
	TC	GPPS	0.197	0.334	0.954	0.086	2.837	0.813
		HDPE	0.203	0.194	0.970	0.053	3.00	0.963
复合体系	Cu^{2+}	GPPS	0.058	0.529	0.948	0.048	1.741	0.880
		HDPE	0.068	0.411	0.982	0.045	1.890	0.933
	TC	GPPS	0.095	0.471	0.991	0.069	2.092	0.941
		HDPE	0.110	0.341	0.990	0.058	2.250	0.936

征相符. 由于结构相对稳定且不具有发达的孔隙及高比表面积,微塑料的吸附能力因此是有限的.

2.4 环境因素的影响

温度和 pH 对微塑料平衡吸附量的影响分别见图 7 和图 8. 由图 7 可知,单一体系、15℃ 条件下,HDPE 和 GPPS 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量分别为 $0.206 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.144 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,而在 35℃ 条件下,平衡吸附量降低至 $0.128 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.107 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;二者对 TC 的平衡吸附量在 15℃ 时分别为 $0.168 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.291 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,35℃ 时则降低至 $0.119 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.202 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;复合体系中的情形与单一体系类似,即遵循 $q_{e,15^\circ\text{C}} > q_{e,25^\circ\text{C}} > q_{e,35^\circ\text{C}}$,这说明温度升高不利于 2 种微塑料的吸附

行为.

由图 8 可知,pH 对微塑料吸附行为的影响显著.单一体系、pH 5~6.5 条件下,GPPS 和 HDPE 对 TC 的吸附量相对较大,在此范围之外,吸附量减小;而对 Cu^{2+} 的吸附则有不同,吸附量随 pH 增加而单调上升.需要指出的是,在 $\text{pH} > 6.5$ 时, Cu^{2+} 将会与水中 OH^- 结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,而测试水样经滤膜过滤导致沉淀量被纳入吸附量,从而使得吸附量曲线发生突跃.复合体系中,pH 对微塑料吸附行为的影响与单一体系总体相似,但影响程度降低,表现为图 8(b)中曲线较图 8(a)中随 pH 的变化趋缓,可推断 Cu^{2+} 和 TC 的共存削弱了 pH 对吸附的不利影响.

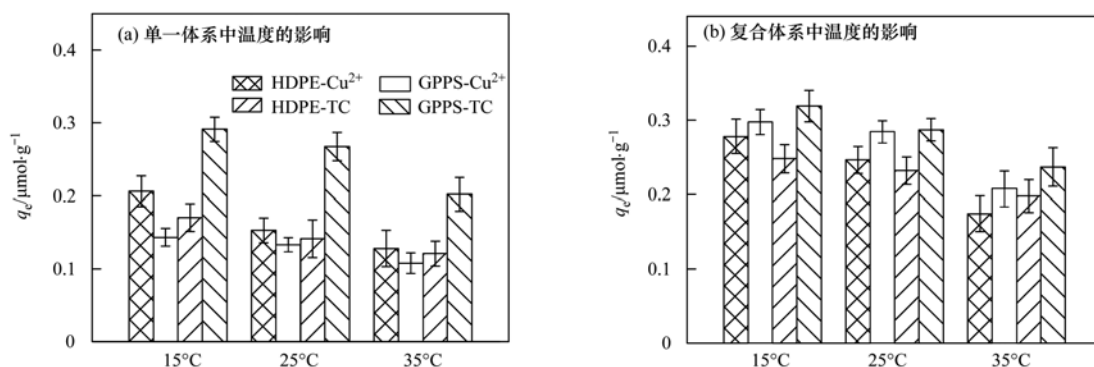


图7 温度对微塑料吸附平衡量的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the adsorption capacity of microplastics

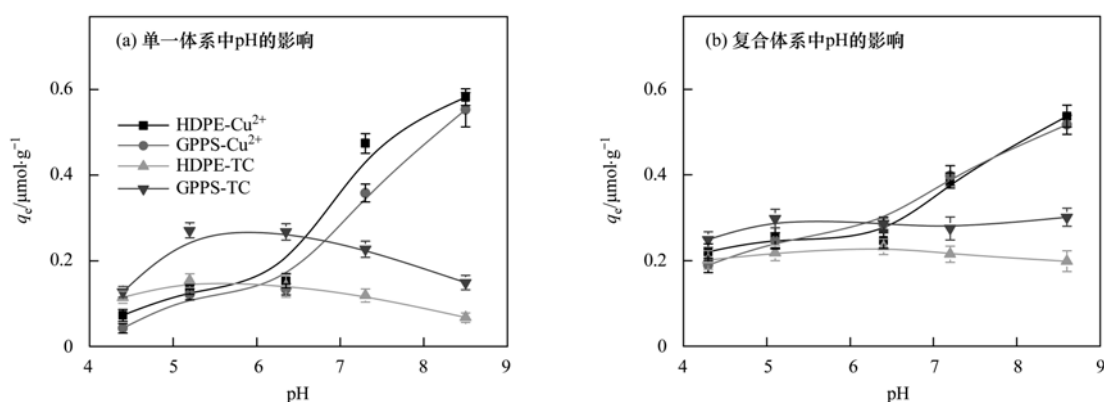


图8 pH对微塑料吸附平衡量的影响

Fig. 8 Effect of pH on the adsorption capacity of microplastics

3 讨论

微塑料的物化特性是影响其吸附能力的根本原因,包括化学组成、亲-疏水性、粒径和比表面积及官能团等^[17-19]. GPPS 和 HDPE 以其聚合物结构单元的差异相互区别,前者以苯乙烯聚合而成,后者以乙烯聚合而成. HDPE 的结晶度一般在 80%~90%,而 GPPS 则属非结晶性物质. 此外, GPPS 和 HDPE 在官能团及链排列方式等方面也存在不同. 作为高分子聚合物, GPPS 和 HDPE 具有高的疏水性及较弱的极性,具有吸附水中同性物质的潜在能力. TC 因具有与微塑料更为接近的化学属性而易于被吸附, Cu^{2+} 则可借助表面沉积、电性引力以及与官能团的化学作用而被吸附^[20,21].

一般而言,颗粒比表面积随其粒径减小而增大,而大的比面积往往意味着更多的吸附活性点. HDPE 的表面形态不均匀程度大、比表面积大,而 Cu^{2+} 相较于 TC 具有更小的离子半径,故其易于在 HDPE 表面附着进而在其内部孔隙中扩散,由此可解释单一 Cu^{2+} 体系下 HDPE 具有更大的吸附能力;但单一 TC 体系下, HDPE 的吸附能力弱于 GPPS,则反映出基于微塑料表面特征差异的解释并不充分.

官能团可能是影响微塑料吸附能力的关键因素. 根据 π - π 堆积理论^[22,23],芳香族化合物之间存在弱相互作用,即在一个苯环上轻微缺电子的氢原子和另一个苯环上富电子的 π 电子云之间可形成弱氢键进而形成堆积. 由于具有相同的苯环结构, GPPS 和 TC 在水中借助 π - π 作用进而吸附是可能的,而 HDPE 和 TC 之间则不存在类似作用. Hüffer 等^[24]的研究结果表明, PS 对芳香族和脂肪族化合物通过 π - π 作用实现吸附的能力明显强于 PVC,尽管后者具有更小的粒径. 官能团的差异同样也会影响微塑料对金属离子的吸附. 根据 Chen 等^[25]的研究结果, 1450 cm^{-1} 和 1495 cm^{-1} 处的 C-H 键较其他位置处的官能团更易于结合二价金属离子,而 HDPE 在该位置处的特征吸收峰强度显然高于 GPPS,而更高的官能团浓度可能意味着对 Cu^{2+} 相对更大的吸附能力.

根据已有研究^[26,27],微塑料对水中污染物的吸附多存在吉布斯自由能降低、焓变及熵变小于零的现象,水中污染物可由主体相中的无规则热运动向微塑料表面聚集、附着,混乱度减小,即为典型的自发、放热反应. 对于 Cu^{2+} 与 TC 而言,温度升高虽可增大其在水相中的扩散速度,提高其与微塑料表面

的碰撞几率,但同时也增大了两者在微塑料表面的解吸速率,体系放热的本质属性最终决定了平衡吸附量的降低。

作为一种两性化合物,TC 环状结构上带有可电离的酰胺基($-\text{CONH}_2$)、二甲氨基 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、酚羟基($-\text{OH}$)及酚基-烯醇基共轭基团。pH < 4 时,质子化作用使得 TC^+ 成为主要形态; pH 在 5 ~ 6 范围时, TC^0 为其主要形态; pH > 6 时,去质子化作用增强, TC^- 逐渐增多,至 pH 8.5 时占据主导,之后 TC^{2-} 开始增多并在 pH 10 左右达到最大^[28]。

对于 GPPS 和 HDPE 而言,各自等电点的 pH 分别为 4.7 和 5.1,故在高、低 pH 条件下均可与带相同电性的 TC 产生排斥而使得吸附量降低;而在 pH 5 ~ 6 范围,TC 与微塑料均接近电中性,相互间的静电斥力较弱,分子间引力成为主导,吸附量因此相对增大。pH < 5 时, Cu^{2+} 与微塑料之间存在正电斥力,pH 在 5 ~ 6 范围时,电性斥力消失;pH > 6 时,二者间存在静电引力,同时分子态 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 颗粒开始形成,吸附量因此表现出随 pH 增加而不断增大。

物质质量比 1:1 的复合体系中,TC 所带 N、O 基团可与部分共存的 Cu^{2+} 相互作用形成络合物。pH < 5 时, $[\text{TC}-\text{Cu}]^+$ 为主要络合物形态;pH > 5 时, $[\text{TC}-\text{Cu}]^0$ 为主要络合物形态^[29]。相比 Cu^{2+} , $[\text{TC}-\text{Cu}]^+$ 表面电荷降低,而 $[\text{TC}-\text{Cu}]^0$ 则呈电中性,前者有利于低 pH 时 Cu^{2+} 的吸附,后者则有利于 TC 在高 pH 时的吸附,而未络合的 Cu^{2+} 和 TC 则可借助桥接作用,即通过“微塑料-TC- Cu^{2+} ”和“微塑料- Cu^{2+} -TC”的形式实现相互间的协同吸附。 Cu^{2+} 与 TC 的共存也会引起相互间的竞争以及络合作用导致的粒径增大现象,但其作用程度应弱于共存时的协同效应,复合体系下微塑料的吸附能力因此相对提高。在非 1:1 复合体系中,TC 与 Cu^{2+} 仍存在有利于吸附的协同作用,但作用程度取决于量比变化,随量比变化,亦可能出现相互间的竞争性吸附^[30,31]。

4 结论

(1) HDPE 和 GPPS 对水中 Cu^{2+} 和 TC 具有一定吸附能力。单一 Cu^{2+} 体系中,HDPE 的平衡吸附量大于 GPPS;单一 TC 体系中,HDPE 的平衡吸附量小于 GPPS;复合体系中,GPPS 对 Cu^{2+} 和 TC 的平衡吸附量均大于 HDPE。

(2) 准二级动力学模型用于描述 2 种微塑料的吸附行为更为合理,吸附过程可划分为表面吸附与内部扩散两个阶段;Langmuir 等温吸附模型与实验数据更为吻合,吸附特征可在更大程度被解释为单

层表面吸附。

(3) HDPE 和 GPPS 在结构单元组成、表面形态及官能团等方面的不同是相互间吸附行为差异的主要原因。 Cu^{2+} 和 TC 在 1:1 共存条件下可产生协同效应,络合物的形成及桥接作用使得二者更易于被微塑料吸附。

(4) pH 影响微塑料和吸附对象的存在形态及表面电性,继而影响平衡吸附量;环境温度在 15 ~ 35℃ 范围时,提高温度不利于微塑料的吸附。

参考文献:

- [1] Chae Y, An Y J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 387-395.
- [2] Karlsson T M, Arneborg L, Broström G, *et al.* The unaccountability case of plastic pellet pollution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **129**(1): 52-60.
- [3] Heidbreder L M, Bablok I, Drews S, *et al.* Tackling the plastic problem: a review on perceptions, behaviors, and interventions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **668**: 1077-1093.
- [4] Prata J C, da Costa J P, Lopes I, *et al.* Effects of microplastics on microalgae populations: a critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **665**: 400-405.
- [5] Enfrin M, Dumée L F, Lee J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes-origin, impact and potential solutions [J]. *Water Research*, 2019, **161**: 621-638.
- [6] Rainieri S, Barranco A. Microplastics, a food safety issue? [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, **84**: 55-57.
- [7] Li J N, Lusher A L, Rotchell J M, *et al.* Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 522-533.
- [8] 廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 等. 微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4661-4667.
- [9] Liao Y C, Nazygul · Jahitbek, Li M, *et al.* Effects of microplastics on the growth, physiology, and biochemical characteristics of wheat (*Triticum aestivum*) [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4661-4667.
- [10] Imran M, Das K R, Naik M M. Co-selection of multi-antibiotic resistance in bacterial pathogens in metal and microplastic contaminated environments: an emerging health threat [J]. *Chemosphere*, 2019, **215**: 846-857.
- [11] Guo X, Wang J L. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: a review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **142**: 1-14.
- [12] Alimba C G, Faggio C. Microplastics in the marine environment: current trends in environmental pollution and mechanisms of toxicological profile [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, **68**: 61-74.
- [13] Franzellitti S, Canesi L, Auguste M, *et al.* Microplastic exposure and effects in aquatic organisms: a physiological perspective [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, **68**: 37-51.
- [14] Luo Y P, Tian Y, Zhu A W, *et al.* pH-dependent electrochemical behavior of proteins with different isoelectric points on the nanostructured TiO_2 surface [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, **642**(2): 109-114.
- [15] Zhang X J, Zheng M G, Yin X C, *et al.* Sorption of 3,6-dibromocarbazole and 1,3,6,8-tetrabromocarbazole by microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **138**: 458-

- 463.
- [15] Wang Q J, Zhang Y, Wangjin X X, *et al.* The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **87**: 272-280.
- [16] Razanajatovo R M, Ding J N, Zhang S S, *et al.* Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **136**: 516-523.
- [17] Gniadek M, Dąbrowska A. The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: the potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **148**: 210-216.
- [18] Godoy V, Martín-Lara M A, Calero M, *et al.* Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **139**: 91-99.
- [19] 李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 等. 鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 242-252.
- Li W H, Jian M F, Liu S L, *et al.* Occurrence relationship between microplastics and heavy metals pollutants in the estuarine sediments of Poyang lake and the Yangtze river [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 242-252.
- [20] Wang F Y, Yang W W, Cheng P, *et al.* Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 1073-1080.
- [21] Brennecke D, Duarte B, Paiva F, *et al.* Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, **178**: 189-195.
- [22] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, *et al.* Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 150-159.
- [23] Kah M, Sigmund G, Xiao F, *et al.* Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials[J]. *Water Research*, 2017, **124**: 673-692.
- [24] Hüffer T, Hofmann T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **214**: 194-201.
- [25] Chen W, Ouyang Z Y, Qian C, *et al.* Induced structural changes of humic acid by exposure of polystyrene microplastics: a spectroscopic insight[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **223**: 1-7.
- [26] Liu X W, Zheng M G, Wang L, *et al.* Sorption behaviors of tris(2, 3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecanes on polypropylene microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **135**: 581-586.
- [27] Wu P F, Cai Z W, Jin H B, *et al.* Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 671-678.
- [28] 汪晨. 水中典型药物与重金属的络合行为[D]. 南京: 东南大学, 2016. 43-45.
- [29] Wang Y, Wang X J, Li J, *et al.* Coadsorption of tetracycline and copper(II) onto struvite loaded zeolite- An environmentally friendly product recovered from swine biogas slurry[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **371**: 366-377.
- [30] Ma Y, Zhou Q, Zhou S C, *et al.* A bifunctional adsorbent with high surface area and cation exchange property for synergistic removal of tetracycline and Cu^{2+} [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **258**: 26-33.
- [31] Ma X Y, Yang C, Jiang Y, *et al.* Desorption of heavy metals and tetracycline from goethite-coated sands: the role of complexation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **573**: 88-94.

CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebirur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)